

Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0001319576

WPI Acc no: 1977-58426Y/

Solid electrolytic capacitor - with electrolyte contg. conductive polymeric compsn. of vinyl pyridine contg. (7,7,8,8)-tetracyano-quinodimethane complex salt

Patent Assignee: NIPPON ELECTRIC CO (NIDE)

Patent Family: 1 patents, 1 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 52079255	A	19770704	JP 1975155276	A	19751225	197733	B

Alerting Abstract JP A

The capacitor comprises a solid electrolyte a conductive polymeric compsn. of polymer of vinyl pyridine or its deriv. contg. 70-95 wt. % of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) complex salt.

Specifically, a capacitor comprises a sintered Ta body with an anode terminal lead, a Ta oxide coating formed by anodically oxidising the sintered Ta body, a conductive polymeric compsn. layer formed on the Ta oxide coating, a graphite electrode, a conductive paste, a solder layer, an anode casing with a terminal lead and a sealing member of resin. The conductive polymeric compsn. layer is formed by immersing the body in an N,N dimethyl formamide soln. contg. 90 wt. % of N methylacridinium TCNQ complex salt and 10 wt. % of polytetra vinyl pyridine, and drying it.

The capacitor has a high capacitance and an improved long term stability.

Basic Derwent Week: 197733

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭52—79255

⑤Int. Cl.³
H 01 G 9/02
H 01 G 9/05

識別記号

⑥日本分類
59 E 32
59 E 312.3

庁内整理番号

6790—57
6790—57

③公開 昭和52年(1977)7月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④固体電解コンデンサ

④特 願 昭50—155276

④出 願 昭50(1975)12月25日

④発 明 者 鈴木哲雄
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

④発 明 者 溝口勝大

東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

④出 願 人 日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目33番1号

④代 理 人 弁理士 内原晋

明 細 書

発明の名称 固体電解コンデンサ

特許請求の範囲

70乃至95度まで7,7,8,8-ナトラスア
ノキノジメタン誘導をビニルピリジンおよびその
誘導体のいずれか一万の量単位に含有せしめた電
導性量単位組成物を固体電解質に含むことを特徴
とする固体電解コンデンサ。

発明の詳細な説明

本発明は量単位に7,7,8,8-ナトラスアノキ
ノジメタン(以下TONQと略す。)誘導を含む電
導性量単位組成物を固体電解質として含む固体電
解コンデンサに関する。

従来の固体電解コンデンサの電解質である二
酸化マンガンは、主に硝酸マンガンの熱分解により
形成される。この時に加わる熱および発生する
カスのために酸化促進の煩瑣があり、これを軽減
するために漸進酸化、熱分解の操作を数回くり返

す必要がある。そのため、酸化促進を形成する
電圧に比し、耐電圧は低下し、もれ電流が大き
くなる。これらの欠点を補うために、尚熱を付加
せずに固体電解質を形成できる電導性量単位組成
物を用いることが試みられている。その一例として
特公昭44-15870に記載されているポリ4
ビニルピリジウム-TONQ誘導などの組成物が知
られているが、この組成物の電導性の増進は約
10⁻³mho/cm²であり、これらを固体電解コンデ
ンサの電解質として用いた場合、電導度が不十分
なためコンデンサの耐電圧損失が大きく、実用に供
せない。また、特公昭44-16499に記載の
組成物は、電導性を有するキノリウムなどの
TONQ誘導と、これと分散させる量単位より高
ることを特徴としており、前記特公昭44-15870
より電導度は高いが、固体電解コンデンサの電解
質として用いた場合、酸化促進に対する密着性に
劣るため、コンデンサとしての容量は小さく、
また熱的、経時的な安定性にも劣り、信頼性が低
いため、実用に供し得ない。また特公昭50-

5

10

15

20

もももももでは、TONQ 糊塗に対する重合体の割合を低い値に規定し、密着性、安定性の増大を許しているが、重合体としてポリビニルピロリドンを用いるかぎり、未だ固体電解コンデンサの電解質としては充分な密着性、安定性を得ることはできない。

また TONQ 糊塗を固体電解コンデンサの電解質として使用する場合、材料とし満足できる電導度と安定性、密着性を兼ねておかないといけないことはないことは言うまでもない。この他に、TONQ 糊塗とそれを分散させる重合体の二成分から成る電導性重合体組成物の場合には両者が均一にまざりあうために相互作用を持っていることが必要となる。一般に TONQ 糊塗を重合体に分散させ溶液からフィルム形成すると、フィルム形成時に TONQ 糊塗の結晶が収束、析出する。電子部品においては、材料の均一性が要求されるため、TONQ 糊塗と重合体から成る電導性重合体組成物を電子部品に適用できるか否かは、結晶の析出をいかに押えるかにかかっている。TONQ 糊塗の結晶の析出を

押えるためには、TONQ 糊塗と重合体との間に適度な相互作用を持つことが必要である。

しかし、TONQ 糊塗と重合体の間で相互作用を有している重合体組成比が大い組成比では安定性に劣り、重合体の組成比を減らす必要がある。TONQ 糊塗は、日本化学会誌 1974 号 955 頁記載のように水分、炭素によって劣化する。重合体の組成比が大いといと TONQ 糊塗と相互作用を有する重合体が、水、炭素をも吸収し、一種の吸蔵の働きをするために劣化が促進されるものと考えられ、TONQ 糊塗を分散させる重合体は吸蔵性の小さいものが好ましい。開述した特開昭 50-44490 記載のポリビニルピロリドンは水溶性であり、これに TONQ 糊塗を分散させた電導性重合体組成物は安定性に欠けているものである。

TONQ 糊塗を重合体に分散させた電導性重合体組成物材料を固体電解コンデンサの電解質に適用すれば、①商標を付加せずに電解質を形成できるので酸化反応の惧がなく、無毒のため労働

減化をくり返し行う必要がない。そのために短絡電圧を従来の 3~8 倍にできる。換言すれば同容量、同定格電圧のコンデンサを作るのに、形状を倍〜倍に小量化できる。②高耐圧のコンデンサを製作できる。③漏れ電流が小さい。この他④逆電圧印加に強い等、利点を有しているが、実際には上述した理由により実用化されていない。これは、従来の TONQ 糊塗と重合体から成る電導性重合体組成物を用いると導電体である酸化炭素に対する材料の吸蔵率が近く、充分な容量が出現しない。材料のハズレのために容量が随時的に減少するなどの欠点があるからである。これらの欠点は主に、TONQ 糊塗と重合体との相溶性が悪く、均一な膜が出来ず TONQ 糊塗の結晶が析出している。重合体が密着性に欠けている。などに起因している。

本発明の日時は、上述した従来の欠点を解決した容量出現率が大きく、随時的に安定した固体電解コンデンサを提供するものである。

本発明は、7, 0乃至95重量部7, 7, 8, 8-

ナトラシアノキノシメタン糊塗をビニルピリジンおよびその誘導体のいずれか一万の重合体に含有せしめた電導性重合体組成物を固体電解質に含むことを特徴とする固体電解コンデンサを提供するものである。

本発明によるビニルピリジン、2ビニルピリジン等のビニルピリジンおよびその誘導体の重合体と TONQ 糊塗とから成る電導性重合体組成物は密着性、安定性において固体電解コンデンサの電解質として充分使用に耐える特性を有している。特に、細い穴の細部にまで入りこみ密着性が良く、均一な電導性の膜を形成できることを特徴としていることから、A₂, T₂ 等をエーテングした炭子だけでなく炭素系導体に適用した場合にも高い吸蔵率を得ることが可能となった。

また、ビニルピリジンおよびその誘導体の重合体は TONQ 糊塗と適度な相互作用を有し、TONQ 糊塗を有効に分散させ、N,N-ジメチルホルムアミド溶液からフィルムを形成すると TONQ 糊塗の結晶の析出がおさえられる。ビニルピリジ

ン重合体のビニル基が有する塩素原子は孤立電子対を持っており、電子の密度が高い。これに対し、TONQ分子の π 軌道は電子の密度が低く、相互に引き合い、いわゆる $\pi-\pi$ 型の電荷移動相互作用を有する。これが、ビニルビリン重合体とTONQ増強とを結びつける重要な相互作用となる。この相互作用はビニルビリンおよびその誘導体の重合体を用いることによって極めて実現するものであり、塩素含有重合体の中でも特に著しい効果を提供する。

したがって、ビニルビリンの重合体とTONQ増強を分散させた本発明による導電性重合体材料を電解質として用いた電池には前述のように両者は適度な相互作用を有し、密着性にもすぐれているため、酸化反応に対する循環率は90%以上になり、材料のバクテも小さく、コンデンサの容量変化も充分小さくなる。したがって、コンデンサの増強時の形状を充分に満足し、さらに、従来の二酸化マンガンを電解質とする固体電解コンデンサと比較し、高耐圧、大容量化、低漏れ電流、

高耐逆電圧化が可能である。

本発明による固体電解コンデンサの構造の概略を第1図に示した。T、Agなど昇作用を有する金属を陽極酸化し、酸化反応18上に電解質層18を形成する。さらに、グラファイト4、Agペースト5で電導を取り出し、ケース17に入れる。ただし、本発明の着眼点は電解質層にあり、その他の電導の取り出し方、ケース入れの方法等は一例を示しただけであり、第1図の如く構成するものではない。電導はAg以外の金属で取り出すこともでき、またケースをガラス封止することも可能である。さらに、ケース入れせずに、樹脂外装、モールド外装も可能である。

以下に実施例を示し、本発明を詳細に説明する。

実施例 1

T、粉末の誘導体をリン酸水溶液中、100Vで酸化処理する。N-メチルアクリジニウムTONQ増強とポリ4ビニルビリンを所定の組成比で含有するN,Nジメチルホルムアミド溶液を調製し、電解質溶液とする。この電解質溶液に酸化処理し

たT、素子を提供、乾燥する。この乾燥、電流の操作をくり返し、電解質層を形成し、グラファイト、銀ペーストを焼き付け、ケースに入れ割面開口し導電性を測定したものを第1表に示す。

第 1 表

Nメチルアクリジニウム ポリ4ビニルビリン	Agペースト液		ケース入 後	
	0 MP	tan J %	0 MP	tan J %
40:60	0.607	1.81	0.828	2.58
50:50	0.667	1.67	0.878	2.01
60:40	0.788	1.68	0.885	1.68
70:30	0.889	1.58	0.708	1.01
80:20	0.890	1.51	0.848	0.91
90:10	0.980	1.52	0.902	0.88

ポリ4ビニルビリンの含有量が増加するとAgペースト液の容量は減少する。

さらに、2000以上の値が加わるケース入の工役を経ると、ポリ4ビニルビリンの含有量の多い試料では容量の減少がはなはたしく、誘導体

失も増大傾向にある。この値、重合体組成比が違ふと、随時的な安定性にも劣るが、ビニルビリンの重合体を25乃至50%に限定すればコンデンサの増強性を形状内に充分に満足する。

実施例 2

ビニルビリンの重合体を25乃至50%で含有したTONQ増強の電解質材料を用いた固体電解コンデンサを作成し、従来の二酸化マンガおよび増導層50-40-60配製のポリビニルピロリドンより成る導電性重合体組成物をそれぞれ電解質とする固体電解コンデンサの特性と比較したものものを第2表に示す。

N-メチルアクリジニウム-TONQ増強とポリ4ビニルビリンを組成比で85:15含有するN,Nジメチルホルムアミド溶液を電解質溶液とする場合は、実施例1と全く同様な方法でコンデンサを作成し、試料1とする。また、ポリ4ビニルビリンのかわりにポリ8ビニルビリン、ポリビニルピロリドンを用いた他は全く同様な方法でコンデンサを作成し、それぞれ試料2、試料3

本発明の試料 1, 2 では耐電圧化直後に耐電圧し、しかもエージングを行うと漏れ電流がさらに小さくなる性質を有するので、充分な安全性を考えても定格電圧を 50 V にすることができる。容量×定格電圧の積をとると試験 1, 2 は、試料 4 のは 2 倍の値となる。すなわち、本発明の固体電解コンデンサは従来の二酸化マンガン電解質とする固体電解コンデンサに比べ同じ形状に對し 2 倍の容量を得ることができる。また、定格電圧を耐電圧化直後に近づけることができるので、高耐圧の固体電解コンデンサを作成することが可能である。また同じ理由から本発明の試料 1, 2 は漏れ電流が小さく、逆耐電圧も高い。以上のように、本発明の固体電解コンデンサは従来の二酸化マンガンを電解質とするコンデンサと比較し、様々なすぐれた効果を有している。

なお上記した実施例は固体電解質として本発明による電解性重合体組成物を単独で用いた場合について示した。かかる実施例に本発明は限定されるものではなく、例えば二酸化マンガン等の

無機電解質層を形成したのち本発明による有機電解質を形成した多層の固体電解質を用いた場合にも本発明は有効なことは勿論である。また本発明はビニルピリジンの重合体とビニルピリジンの誘導体の重合体との両方を用いてこれに TONQ を含有させても良いのは勿論である。

図面の簡単な説明

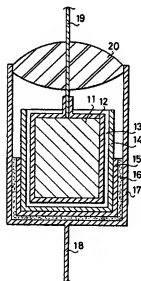
第 1 図は本発明による固体電解コンデンサの一例を示す断面図である。第 2 図は固体電解コンデンサの製造特性を示す図であり、第 3 図は固体電解コンデンサの特性特性 1 は試料 1, 2 は試料 2, 3 は試料 3 の値で示す。それぞれ 50 V, 80 V に示す図である。

図中の符号

- 11 …… Ta, Al 等の金属箔材、12 …… 酸化皮膜、13 …… TONQ 層およびビニルピリジンの重合体より成る電解性重合体組成物、14 …… グラファイト、15 …… 導電ペースト、16 …… 半田、17, 18 …… ケースおよび端子。

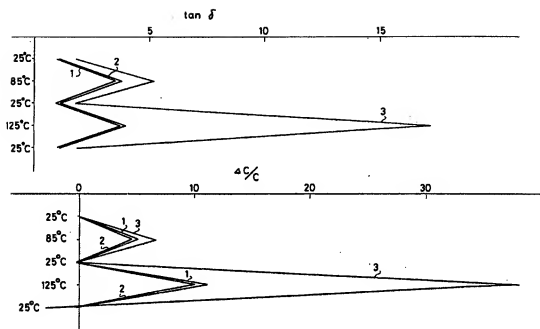
19 …… 電極、20 …… 封口部。

代 理 人 井 堀 士 内 原 尚



第 1 図

★2図



★3図

